WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C11D 3/22, 1/62

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/13456

A1 (43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

2. April 1998 (02.04.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/05092

(22) Internationales Anmeldedatum:

17. September 1997

(17.09.97)

(81) Bestimmungsstaaten: PL, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

196 39 602.9

26. September 1996 (26.09.96) DE

HENKEL-ECOLAB GMBH & CO. OHG (71) Anmelder: [DE/DE]; Reisholzer Werftstrasse 38-40, D-40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: DEHMER, Michael; Breslauer Strasse 3a, D-41539 Dormagen (DE). SCHLEINIG, Chris; Altenbrückstrasse 91, D-40599 Düsseldorf (DE). MERZ, Thomas; Erikaweg 3a, D-40723 Hilden (DE). EVERTS, Frank; Gellsche Strasse 68, D-41472 Neuss (DE).

(74) Anwalt: WACKER, Manfred; Henkel KGaA, Patente (TTP), D-40191 Düsseldorf (DE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

- (54) Title: WASHING OR LAUNDERING POST-TREATMENT AGENTS
- (54) Bezeichnung: WASCH- ODER WÄSCHENACHBEHANDLUNGSMITTEL

(57) Abstract

The invention relates to powder, pasty or liquid washing or laundering post-treatment agents containing cyclodextrin, cyclodextrin derivatives as additives and substances forming cyclodextrin or cyclodextrin derivatives or their mixtures in the rinsing liquid. The tenside residues on textile surfaces can be efficiently reduced by using said substances.

(57) Zusammenfassung

Es werden pulverförmige, pastöse oder flüssige Wasch- oder Wäschenachbehandlungsmittel vorgestellt, die als Additiv Cyclodextrin, Cyclodextrinderivate, in der Spülffüsssigkeit Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivate bildende Substanzen oder Gemische der voransttehenden enthalten. Durch den Einsatz dieser Substanzen kann der Rückstand von Tensiden auf Textiloberflächen sehr wirksam verringert werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

1						~-	61 '
AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Poπugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		•
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		
i							

WO 98/13456 PCT/EP97/05092

Wasch- oder Wäschenachbehandlungsmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft ein pulverförmiges, pastöses oder flüssiges Wasch- oder Wäschenachbehandlungsmittel, das Cyclodextrin enthält, sowie ein Verfahren zum Behandeln von Textilien.

Bei Waschverfahren zum Waschen von Textilien werden diese nach dem Waschvorgang, in dem ein übliches Waschmittel zum Einsatz kommt, in einem oder mehreren Spülgängen mit Wasser gespült, um die Waschmittel wieder zu entfernen. Dabei lassen sich die einzelnen Waschmittelkomponenten nicht alle in gleichem Umfang herausspülen. Besondere Probleme bereiten die nichtionischen Tenside, die sich auf den Textilfasern absetzen. Ein weiteres Problem im Zusammenhang mit derartigen Rückständen besteht in der Schaumbildung in den Spülgängen, die sich in der Haushaltswäsche unangenehm bemerkbar macht und bei der gewerblichen Wäschere insbesondere bei kontinuierlich arbeitenden Waschstraßen zu Betriebsstörungen führen kann.

In gewerblichen Wäschereien werden in der Regel in mindestens einem Spülgang, vorzugsweise im letzten Spülgang, dem Spülwasser Absäuerungsmittel und/oder Weichspül- oder Avivagemittel zugesetzt. Auch im Spülvorgang bei der maschinellen Haushaltswäsche sind Weichspül- oder Avivagemittel üblich.

Absäuerungsmittel enthalten üblicherweise Säuren wie Phosphorsäure, Essigsäure, Salzsäure, Glycolsäure, Citronensäure, Milchsäure oder Ameisensäure und sollen den, bedingt durch die alkalischen Waschmittel relativ hohen pH-Wert erniedrigen.

Weichspül- oder Avivagemittel sollen den Griff und das Aussehen der Textilien verbessern und diesen antistatische Eigenschaften verleihen. Derartige Mittel enthalten in der Regel kationische Tenside, zum Beispiel quaternäre

Ammoniumverbindungen. Di se Verbindungen setzen sich auf der Textiloberfläche ab, wodurch die Ladung an der Oberfläche der Textilien verändert wird und die gewünschten Eigenschaften erhalten werden.

Übliche Textilweichmacher beziehungsweise Avivagewirkstoffe sind beispielsweise Verbindungen vom Typ der sogenannten Esterquats. Diese Verbindungen stellen technisch quaternierte Difettsäuretrialkanolaminestersalze dar, die üblicherweise durch Reaktion von Trialkanolaminen, wie Triethanol- oder Tripropanolamin, mit Fettsäuren oder Fettsäureestern und anschließender Umsetzung der gebildeten Difettsäureester mit Methylchlorid oder Dimethylsulfat erhalten werden. Sie entsprechen der Formel I

$$CH_3$$

 $| +$
 $[R^2CO-O-(CH_2)_n-N-(CH_2)_n-O-COR^2]$ X- (I)
 $(CH_2)_n-OH$

in der R²CO für einen aliphatischen Acylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0,1, 2, oder 3 Doppelbindungen, n für 2 oder 3 und X für Halogenid, Methosulfat oder Methophosphat steht.

Diese Verbindungen finden als Avivagemittel breite Anwendung. So werden in der internationalen Patentanmeldung WO 94/06899 Flüssigwaschmittel beschrieben, die als Textilweichmacher quaternäre Ammoniumverbindungen der Formel I, Alkylglykoside und weitere Tenside enthalten. Diese Mittel können von 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, eine Mischung aus quaternären Verbindungen der Formel I und Alkylglykosiden enthalten. Die genannten quaternären Ammoniumverbindungen neigen naturgemäß in wäßrigem Medium zu Hydrolyse am Acylrest. Gemäß der europäischen Patentanmeldung EP-A-239910 zeigen kationische Weichmacher vom Typ der Esterquats, die in 0,5- bis 1,5-Gew.-%iger Lösung vorliegen, das Optimum der Hydrolysestabilität in wäßrigem Medium bei einem pH-Wert zwischen 2,5 und 4,2. Oberhalb und

- 3 -

unterhalb dieses Ber iches werden die wäßrigen Wirkstoffdispersionen unter hydrolytischer Zersetzung zunehmend instabil.

Man ist bestrebt, die Menge der Rückstände aus den Waschmitteln auf den Textilien möglichst gering zu halten. Als derartige Rückstände sind auf den Textiloberflächen beispielsweise Tenside, wie anionische und nichtionische Tenside, zu finden. Insbesondere die nichtionischen Tenside neigen jedoch auch in sehr geringen Mengen zu starker Schaumbildung. Man ist daher bestrebt, den Restgehalt an nichtionischen Tensiden zu minimieren und möglichst einen Restgehalt von 200 ppm, bezogen auf die Menge Wäsche zu unterschreiten.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Wasch- oder Wäschenachbehandlungsmittel zur Verfügung zu stellen, das den Resttensidgehalt auf Textilien, insbesondere den Gehalt von nichtionischen Tensiden, deutlich senkt, wobei vorzugsweise ein Grenzwert von 200 ppm, bezogen auf die Menge Wäsche, nicht überschritten werden sollte.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein pulverförmiges, pastöses oder flüssiges Wasch- oder Wäschenachbehandlungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß als Additiv Cyclodextrin, Cyclodextrinderivate oder in der Spülflüssigkeit Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivate bildende Substanzen oder Gemische der voranstehenden enthalten ist.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß durch Einsatz des erfindungsgemäßen Mittels der Gehalt an Tensidrückständen, insbesondere von nichtionischen Tensiden, auf Textilien deutlich gesenkt werden kann.

Der Einsatz von Cyclodextrinen auf der Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel ist bereits aus dem Stand der Technik bekannt. In der internationalen Patentanmeldung WO94/10280 wird ein Reinigungsmittel beschrieben, daß mindestens ein Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivat als reinigungsaktive Komponente enthält. Das beschriebene Mittel wird insbesondere zum Entfernen

WO 98/13456

von Ölen, Fetten, aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, Säuren, Estern und Ethern von beliebigen Oberflächen eingesetzt.

In der int rnational n Patentanmeldung WO93/05136 wird in Verfahren zur Herstellung von festen Teilchen aus wasserempfindlichen Materialien beschrieben, worin teilchenförmige Komplexe aus Cyclodextrinen und Parfümstoffen mit einer Schutzhülle versehen werden.

Cyclodextrine, auch Cycloglucane genannt, werden bei dem Abbau von Stärke durch Bacillus oder B. macerans circulans unter Einwirkung Cyclodextringlycosyltransferase gebildet. Die Cyclodextrine bestehen in der Regel aus 6,7 oder 8 α-1,4-verknüpften Glucose-Einheiten. Der Einsatz von Cyclodextrinen oder ihren Derivaten als aktive Reinigungskomponente wird beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 94/10280 beschrieben. Überraschenderweise wurde jetzt festgestellt, daß bei Zusatz von Cyclodextrinen oder deren Derivaten oder von Substanzen, die diese Verbindungen in situ in der Spülflüssigkeit bilden, die Ablagerung von nichtionischen Tensiden auf der Textiloberfläche inhibiert werden kann.

Das erfindungsgemäße Mittel kann beliebige Cyclodextrinmonomere, beispielsweise α -, β - oder γ -Cyclodextrin enthalten. Ebenso eignen sich alle Cyclodextrinderivate wie beispielsweise Cyclodextrincarbonate. -ether oder polyether, oder Cyclodextrinderivate, bei denen eine oder mehrere der Hydroxygruppen durch funktionelle Reste substituiert sind. Solche funktionellen Reste umfassen beispielsweise C₁₋₄-Alkyl-, insbesondere Methyl- oder Ethyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Acetylgruppen. Insbesondere geeignet sind solche Reste, durch die die Wasserlöslichkeit des Cyclodextrin erhöht wird. Auch beliebige Mischungen von Cyclodextrin und mehreren und/oder Cyclodextrinderivaten können eingesetzt werden.

Als Substanzen, die Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivate in situ in der Spülflüssigkeit bilden, können solche Substanzen genannt werden, die in Gegenwart von Cyclod xtringlycosyltransferase Cyclodextrine bilden. Eine Kombination aus Cyclodextringlycosyltransferase und Amylose hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, da Amylose eine billige und ökologisch unbedenkliche Substanz ist.

Die Cyclodextrine können in d n erfindungsgemäßen Mitteln in einer Menge von 0,5 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, enthalten sein. Die erfindungsgemäßen Mittel werden der Wasch- oder Spülflüssigkeit vorzugsweise derart zudosiert, daß die Cyclodextrine, Cyclodextrinderivate oder die diese Verbindungen bildenden Substanzen in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Menge der zu spülenden Textilien, zugesetzt werden. Die Substanzen können zu jedem beliebigen Zeitpunkt des Wasch- bzw. Spülverfahrens, zum Beispiel zu Beginn oder während des Verfahrens zugesetzt werden. In gewerblichen Waschverfahren wird das erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise zu Beginn des letzten Spülbades zugesetzt.

Liegt das erfindungsgemäße Mittel in flüssiger Form vor, so enthält es als Hauptlösungsmittel vorzugsweise Wasser, das in Mengen zwischen 40 und 90 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 60 und 90 Gew.-%, enthalten sein kann.

Der pH-Wert eines flüssigen erfindungsgemäßen Mittels liegt in der Regel zwischen 1 und 13, bei erfindungsgemäßen Wäschenachbehandlungsmitten insbesondere zwischen 1 und 7,5, vorzugsweise über 4,5 und besonders bevorzugt zwischen 5,5 und 6,5. Der pH-Wert unter Anwendungsbedingungen erfindungsgemäßer Mittel entspricht dem in etwa. Wird ein erfindungsgemäßes Mittel als Waschmittel eingesetzt, so liegt der pH-Wert in der Regel im alkalischen Bereich, während beim Einsatz als Wäschnachbehandlungsmittel ein pH-Wert im sauren bis neutralen Bereich bevorzugt ist. Zur Einstellung eines niedrigen pH-Wertes können auf diesem Gebiet übliche Säuren, wie Phosphorsäure, Salzsäure, Glycolsäure, Zitronensäure, Milchsäure und Ameisensäure und Mischungen der voranstehenden eingesetzt werden. Der Mengenanteil der Säuren wird üblicherweise durch den gewünschten pH-Wert des Mittels beziehungsweise des Anwendungszwecks festgelegt.

Als Avivagewirkstoffe können die rfindungsgemäßen Mittel übliche, auf diesem Gebiet bekannte Substanzen, vorzugsweise in Mengen zwischen 0,5 und 15 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1,5 und 5,5 Gew.-%, bezogen auf das fertige Mittel, enthalten.

Bevorzugt sind Avivagewirkstoffe mit der Formel I

$$CH_3$$

 $|+$
 $[R^2CO-O-(CH_2)_n-N-(CH_2)_n-O-COR^2]$ X- (I),
 $|-$
 $(CH_2)_n-OH$

in der R²CO für einen aliphatischen Acylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen, n für 2 oder 3 und X für Halogenid, Methosulfat oder Methophosphat steht.

Typische Beispiele für den Acylrest R²CO leiten sich von Fettsäuren ab, wie Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technischen Mischungen. Bevorzugt sind Esterquats auf Basis von Stearin- bzw. gehärterter Talgfettsäure in Form ihrer Chloride oder Methosulfate.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel noch weitere übliche Komponenten und Additive enthalten, die üblicherweise in Wasch- oder Wäschenachbehandlungsmitteln enthalten sind. Beispiele hierfür sind Gerüststoffe, Enzyme, anorganische Salze, wie Carbonate, Hydrogencarbonate, Sulfate und Silikate, Avivagemittel, Farb- und Duftstoffe, Perlglanzmittel, Lösungsmittel, wie beispielsweise Ethanol, Propylenglykol oder Glykolether, Soil-Repellents, Verdicker und/oder optische Aufheller.

- 7: -

Die voranstehend genannte festen Komponenten, wie Gerüststoffe und anorganische Salze, sind insbesondere im erfindungsgemäßen Mittel enthalten, wenn di s s in Teilchenform vorliegt.

Liegt das erfindungsgemäße Mittel in pastöser Form vor, so enthält es in der Regel neben Wasser und Lösungsmitteln auch Gerüststoffe und anorganische Salze sowie Verdicker.

Als Gerüststoffe eignen sich insbesondere die bekannten Zeolithe, kristallinen Schichtsilikate und Salze von Polycarbonsäuren, wie Citrate und/oder (co)polymere Polycarboxylate.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkenden Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis, Streptomyces griseos und Humicola insolens gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus Bacillus lentus gewonnen werden, eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Mittel können direkt während des Waschvorgangs oder in einem Spülgang nach dem Waschen, vorzugsweise im letzten Spülgang, der Spülflüssigkeit zugesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Cyclodextrin, Cyclodextrinderivaten oder in der Spülffüssigkeit Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivate bildende Substanzen oder Gemische der voranstehenden zur Verbesserung der Löslichkeit von nichtionischen Tensiden, insbesondere zur Vermeidung des Absetzens der nichtionischen Tenside auf dem mit einem diese enthaltenden Waschmittel behandelten Textil. Die voranstehend beschriebenen Substanzen werden während des Waschvorgangs als Additiv oder in einem Spülgang nach dem Waschen zugesetzt. Sie sind sowohl in Wasch- oder Wä-

-8-

schenachb handlungsmitteln für den Einsatz im Haushalt als auch für gewerbliche Wäschereien geeign t.

Noch ein weiterer Geg nstand d r vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Behandeln von Textilien, das dadurch gekennzeichnet ist, daß während des Waschvorgangs oder in einem Spülschritt nach dem Waschen der Waschbeziehungsweise der Spülflüssigkeit Cyclodextrin, Cyclodextrinderivate oder in der Waschbeziehungsweise Spülflüssigkeit Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivate bildende Substanzen oder Gemische der voranstehenden zugesetzt werden.

B ispi !

Eine gewerbliche Waschmaschine (E-Lux, FLE 120 MP) wurde mit 8,5 kg Füllwäsche bestückt. Als Testgewebe wurde Baumwollbiber (Hohenstein-Testgewebe) verwendet. Die Wäsche wurde 10 Minuten bei 70°C mit Pur Compactat® (Handelsprodukt der Anmelderin) als Waschmittel in einer Konzentration von 10 g Waschmittel pro Kilogramm Wäsche gewaschen. Das Flottenverhältnis (Gewichtsverhältnis von Wäsche zu Wasser) betrug 1 : 5. Anschließend wurde die Wäsche 2 Mal mit kaltem, weichem Wasser und 1 Mal mit kaltem, hartem Wasser (Wäsche : Wasser = 1 : 7) jeweils 3 Minuten gespült. Dem letzten Spülgang wurde Cyclodextrin in einer Konzentration von 3 g/l zugesetzt.

Der auf der Wäsche verbliebene Resttensidgehalt betrug 134 ppm.

In einem Vergleichsversuch wurde dem Spülgang kein Cyclodextrin zugesetzt. Der Resttensidgehalt betrug 209 ppm.

Die Reduzierung des Resttensidgehalts im erfindungsgemäßen Beispiel gegenüber dem Vergleichsversuch betrug 36 %. Aus den Beispielen wird deutlich, daß die Zugabe von Cyclodextrin zum letzten Spülgang eine deutliche Reduzierung der Tensidrückstände auf den Textilien bewirkt.

Patentansprüche

- Pulverförmiges, pastöses oder flüssiges Wasch- oder Wäschenachbehandlungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß als Additiv Cyclodextrin, Cyclodextrinderivate, in der Spülflüssigkeit Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivate bildende Substanzen oder Gemische der voranstehenden enthalten sind.
- 2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß α -, β und/oder γ Cyclodextrine oder Cyclodextrinderivate eingesetzt werden.
- 3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Cyclodextrin, Cyclodextrinderivate oder in der Spülflüssigkeit Cyclodextrin, Cyclodextrinderivate bildende Substanzen oder Gemische der voranstehenden in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der zu reinigenden oder spülenden Textilien, zusetzt.
- 4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH-Wert zwischen 1 und 13 aufweist.
- 5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Avivagemittel quaternäre Ammoniumverbindungen der Formel I

$$CH_3$$

 $|+$
 $[R^2CO-O-(CH_2)_n-N-(CH_2)_n-O-COR^2]$ X- (I)
 $(CH_2)_n-OH$

in der R²CO für einen aliphatischen Acylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen, n für 2 oder 3 und X für Halogenid, Methosulfat oder Methophosphat steht, enthalten sind.

- 11 -
- 6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel I in einer Menge von 0,5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 1,5 Gew.-% und 5,5 Gew.-% enthalten sind.
- 7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel weitere in Wasch- oder Wäschenachbehandlungsmitteln übliche Bestandteile, wie Gerüststoffe, Enzyme, anorganische Salze, Säuren, Perlglanzmittel, Lösungsmittel, Farb- und Duftstoffe und/oder optische Aufheller enthält.
- 8. Verwendung des Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Wäschenachbehandlungsmittel im Haushalt und/oder in gewerblichen Wäschereien.
- 9. Verwendung von Cyclodextrin, Cyclodextrinderivaten oder in der Spülflüssigkeit Cyclodextrin oder Cyclodextrinderivate bildenden Substanzen oder Gemischen der voranstehenden zur Verbesserung der Löslichkeit von nichtionischen Tensiden, insbesondere zur Vermeidung des Absetzens der nichtionischen Tenside auf dem mit einem diese enthaltenden Waschmittel behandelten Textil.
- 10. Verfahren zum Behandeln von Textilien, dadurch gekennzeichnet, daß während des Waschvorgangs oder in einem Spülschritt nach dem Waschen der Spülflüssigkeit Cyclodextrin, Cyxlodextrinderivate oder in der Spülflüssigkeit Cyclodextrin oder Cyxlodextrinderivate bildende Substanzen oder Gemische der voranstehenden zugesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Im. .ational Application No PCT/EP 97/05092

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C11D3/22 C11E C11D1/62 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C11D Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category ° Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. X DATABASE WPI 1-4,7,8Section Ch, Week 8833 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 88-231738 XP002055460 & JP 63 165 498 A (LION CORP) , 8 July 1988 see abstract 5 X DATABASE WPI 1-4,7,8Section Ch, Week 9616 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 96-157617 XP002055461 & JP 08 041 780 A (NIKKA KAGAKU KK) , 13 February 1996 see abstract Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are tisted in annex. Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention filing date cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filling date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of theinternational search Date of mailing of the international search report 12 February 1998 02/03/1998 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Grittern, A

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. ..ational Application No PCT/EP 97/05092

		J	/ U3U9Z
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		Relevant to claim No.
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9011 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 90-080396 XP002055462 & JP 02 034 693 A (KAO CORP), 5 February 1990 see abstract		1-4,7
X	EP 0 301 847 A (MICROGENICS CORP) 1 February 1989 see page 3, line 3 - page 4, line 32; claims 1-6,10		9
A	WO 94 06899 A (HENKEL KGAA) 31 March 1994 cited in the application see claim 1		1,5
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9303 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A11, AN 93-023457 XP002055463 & JP 04 351 603 A (TOPPAN PRINTING CO LTD) , 7 December 1992 see abstract	•	1,9

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter..ational Application No
PCT/EP 97/05092

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0301847 A	01-02-89	JP 1126400 A	18-05-89
WO 9406899 A	31-03-94	EP 0659207 A JP 8501579 T US 5627144 A	28-06-95 20-02-96 06-05-97

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interrationales Aktenzeichen PCT/EP 97/05092

KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES PK 6 C11D3/22 C11D1/62

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8833 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 88-231738 XP002055460 & JP 63 165 498 A (LION CORP), 8.Juli 1988	1-4,7,8
Α	siehe Zusammenfassung	5
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9616 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 96-157617 XP002055461 & JP 08 041 780 A (NIKKA KAGAKU KK), 13.Februar 1996 siehe Zusammenfassung	1-4,7,8

Siehe Anhang Patentfamilie

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden " soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
- eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmekledatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach deminternationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 12.Februar 1998 02/03/1998 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bedlensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Grittern, A

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

Fax: (+31-70) 340-3018

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/05092

		PCI/EP 9	7,03032
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme	nden Telle	Betr. Anspruch Nr.
Х	DATABASE WPI Section Ch, Week 9011 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 90-080396 XP002055462 & JP 02 034 693 A (KAO CORP) , 5.Februar 1990 siehe Zusammenfassung		1-4,7
X	EP 0 301 847 A (MICROGENICS CORP) 1.Februar 1989 siehe Seite 3, Zeile 3 - Seite 4, Zeile 32; Ansprüche 1-6,10		9
Α	WO 94 06899 A (HENKEL KGAA) 31.März 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1		1,5
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9303 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A11, AN 93-023457 XP002055463 & JP 04 351 603 A (TOPPAN PRINTING CO LTD) , 7.Dezember 1992 siehe Zusammenfassung		1,9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/05092

Im Recherchen angeführtes Paten		Datum der Veröffentlichung	N	Aitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 030184	17 A	01-02-89	JP	1126400 A	18-05-89
WO 940689	99 A	31-03-94	EP JP US	0659207 A 8501579 T 5627144 A	28-06-95 20-02-96 06-05-97

Formblett PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)